

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-335016

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 04-141583

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1992

(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA
KARASAWA TAMAE
ASAHIWA HITOSHI

(54) NON-AQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY AND ITS ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enlarge the capacity, enhance the charge/discharge cyclic characteristics, and enhance the reliability by introducing a combination of a specific electrolyte with a negative electrode material which includes a specified quantity of carbonaceous substance particles of multi-layer structure.

CONSTITUTION: As an electrode material is used a carbonaceous substance of a multi-phase structure, at least two phases, consisting of a carbonaceous substance (N) forming a nucleus and another (S) at the facial layer formed over the surface of this nucleus. Particles of this substance has a peak with the (200) plane spacing d_{002} due to X-ray wide angle diffraction as ranging between 3.35–3.37 \AA ; and an R value due to Raman spectral analysis using a 5145– \AA ; argon ion laser as ranging 0.11–1.0, and further the specific surface area (Sm^2/g) and true density (pg/cm^3) are related to meet $S \leq 41\text{--}15\mu\text{m}$. The electrolyte used is prepared by dissolving alkali metal salt, etc., in a hybrid solvent containing 5–60vol.% ethylene carbonate and 3–85vol.% ring-shaped ether compound etc.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335016

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int CL^o
H 01 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 10 頁)

(21)出願番号

特願平4-141583

(22)出願日

平成4年(1992)6月2日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮林 光孝

茨城県稟敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 唐沢 環江

茨城県稟敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 朝比奈 均

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株

式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 非水溶媒二次電池およびその電極材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 電極容量の大きい、充放電サイクル特性にすぐれた負極材料と信頼性の高い二次電池の提供。

【構成】 X線広角回析による面間隔 d_{002} が、3.35~3.37 Åのピークを有し、波長5145 Åのアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_b / I_A$ (ラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm^{-1} の範囲にピーク P_b を有し、1350~1370 cm^{-1} の範囲にピーク P_A を有し、 P_A の強度を I_A 、 P_b の強度を I_b とする) の R 値が0.11~1.0であり、比表面積 (m^2 / g) と真密度 ($\rho \text{ g/cm}^3$) とが $S \leq 41 - 15 \rho$ を満たす多相構造を有する炭素質物粒子からなる電極材料。また、この電極材料と、エチレンカーボネートを50~60容量%、環状エーテルないし鎖状エステル化合物を3~85容量%含有した混合液に、アルカリ金属ないし4級アルキルアンモニウム塩を溶解してなる電解液とを有する非水溶媒二次電池。

(2)

特開平5-335016

2

【0005】一方、有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これにしまたはしを主体とするアルカリ金属を担持させた物質を負極電極として用いることも提案されている。この構成では、リチウムイオンが炭素結晶の層間あるいは非晶部の芳香環網の広がりに包含されるため、リチウムが電析してもデンドライト状にならない。そのため、負極電極の充放電サイクル特性は飛躍的に向上したが、満足のいく電極容量は得られていない。

【0006】本発明の目的は、電極容量の大きい、充放電サイクル特性にすぐれた負極電極材料を提供することにある。また、本発明の別の目的は、この負極電極材料と特定の電解液との組み合わせにより、容量が大きく充放電サイクル特性にすぐれ、また信頼性の高い二次電池を提供することにある。

【0007】

【発明の構成】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電極材料は、多相構造を有する炭素質物粒子であって、該炭素質物粒子は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{w} が3.35 Å以上3.37 Å以下のピークを有し、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記R値が0.11以上1.0以下であり、比表面積($S \text{ m}^2/\text{g}$)と真密度($\rho \text{ g/cm}^3$)とが $S \leq 41 - 15 \rho$ を満たす炭素質物である。

$R = I_1 / I_2$ (ラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm⁻¹の範囲にピーク P_1 を有し、1350~1370 cm⁻¹の範囲にピーク P_2 を有し、 P_1 の強度を I_1 、 P_2 の強度を I_2 とする)

【請求項2】再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池であって、該負極が請求項1記載の炭素質物を50~98重量%含み、電解液が下記(2)を満たす電解液であることを特徴とする二次電池

(2) エチレンカーボネートを5v o 1%以上、60v o 1%未満、環状エーテルないし鎖状エステル化合物を3v o 1%以上85%以下含有した混合溶媒に、アルカリ金属塩ないし4級アルキルアンモニウム塩を溶解してなる電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、非水溶媒二次電池(以下単に二次電池とする)に関し、特に高容量で充放電特性にすぐれ、かつ信頼性の高い二次電池及びその電極材料に関する。

【0003】

【従来の技術】高容量の二次電池としてリチウム二次電池の開発が注目されており、電極材料として種々の物質が検討されている。しかし、電極容量と充放電特性の両者を満足する物質は見つかっていない。たとえば、ポリアセチレンなどの導電性高分子は、特にリチウムイオンのドープ能力と充放電サイクルの安定性に問題がある。

【0004】またリチウム金属を負極電極に用いた場合には、次の理由により充放電サイクル特性が極めて悪い。すなわち、電池の放電時に負極体からイオンとなって電解液中に移動したLi⁺が充電時に負極体に電析するとき、充放電サイクルの反復に伴ないデンドライト状となるからである。デンドライト状Li⁺は極めて高活性なため、電解液を分解し、電池の充放電サイクル特性を劣化させる。加えて、このデンドライト状Li⁺が成長すると、最後にはセバレータを通して正極体に達して短絡を引き起すため、充放電サイクル寿命も短い。

30

40

50

【0009】また、本発明による二次電池は再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池であって、該負極が請求項の炭素質物を50~98重量%含み、電解液が下記(2)を満たす電解液であることを特徴とする。

(2) エチレンカーボネートを5v o 1%以上、60v o 1%未満、環状エーテルないし鎖状エステル化合物を3v o 1%以上85%以下含有した混合溶媒に、アルカリ金属塩ないし4級アルキルアンモニウム塩を溶解してなる電解液。

【0010】

【実施例】本発明の電極材料は、核を形成する炭素質物(N)と、この核の表面に形成される表面の炭素質物(S)の少なくとも2相の多相構造を有する炭素質物である。この多相炭素質物は、多相構造に対応して、X線広角回折において少なくとも2つの回折ピークを有する。すなわち、核の炭素質物(N)に対応するX線広角回折のピークとして、002面の面間隔 d_{w} が3.35 Å以上3.37 Å以下、好ましくは3.35 Å以上3.37 Å以下、より好ましくは3.35 Å以上3.36 Å以下であるピークを有する。また、このピークに対

(3)

特開平5-335016

4

応するC軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が好ましくは200Å以上、より好ましくは300Å以上、さらに好ましくは600Å以上、とくに好ましくは750Å以上、最も好ましくは800Å以上1000Å以下である。

【0011】また、表層の炭素質物(S)に対応するX線広角回折のピークとして d_{m} が3.38Å以上3.75Å以下、より好ましくは3.39Å以上3.70Å以下、さらに好ましくは3.40Å以上3.65Å以下、とくに好ましくは3.41Å以上3.60Å以下、最も好ましくは3.45Å以上3.60Å以下であるピークを有する。またこのピークに対応する L_c が、好ましくは300Å以下、より好ましくは250Å以下、さらに好ましくは12Å以上220Å以下、とくに好ましくは15Å以上200Å未満、最も好ましくは17Å以上150Å以下である。

【0012】なお、X線広角回折図のピークは、各ピークのプロファイルを非対称ピアソンVII関数で近似し、ガウスージョルダン法を適用した最小二乗法により分離した。分離した2つのピークのピーク強度比 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}} / I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ は0.002以上、好ましくは0.005以上0.080以下、より好ましくは0.008以上0.050以下、さらに好ましくは0.010以上0.030未満、とくに好ましくは0.015以上0.029以下である。ここで $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ は d_{m} が3.43Å以上のピークのピーク強度であり、 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ は d_{m} が3.35Å以上3.39Å以下のピークのピーク強度である。

【0013】また、 2θ (回折角) = 25.0°での回折強度 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ の、 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ に対する比 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}} / I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ は、好ましくは0.002以上0.080以下、より好ましくは0.005以上0.050以下、さらに好ましくは0.008以上0.030未満、特に好ましくは0.010以上0.029以下、最も好ましくは0.012以上0.028未満である。

【0014】また、核となる炭素質物(N)がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{m} が3.35Å以上3.37Å未満の領域に2つ以上のピークを有する。同様に、表層となる炭素質物がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{m} が3.38Å以上の領域に2つ以上のピークを有する。この場合 d_{m} が3.38Å以上のピークのピーク強度の和を $\Sigma I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ 、 d_{m} が3.35Å以上3.37Å未満のピークのピーク強度の和を $\Sigma I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ とすると、両者の強度比 $\Sigma I_{\text{a.s.} \sim \text{m}} / \Sigma I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ は、前述の単層構造の場合と同じ値の範囲であることが好ましい。

【0015】さらに、 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ 、積分強度を d_{m} が3.38Å以上のピークの積分強度の総和、 $I_{\text{a.s.}}$

～_{1.7}、積分強度を d_{m} が3.35Å以上3.37Å以下のピークの積分強度の総和とすると、両者の比 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}} / I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ ～_{1.7}、積分強度が好ましくは0.001以上0.80以下、より好ましくは0.002以上0.60以下、さらに好ましくは0.003以上0.50以下、特に好ましくは0.004以上0.40以下、最も好ましくは0.005以上0.30以下である。

【0016】さらに本発明の電極材料は、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、次の様なスペクトルの特徴を有する。以下、とくに断らない限り、スペクトル及びピークは同条件によるラマンスペクトルである。

【0017】すなわち、式(1)で示されるR値が0.11以上1.0以下、好ましくは0.15以上0.90以下、より好ましくは0.20以上0.80以下、さらに好ましくは0.30以上0.75以下、とくに好ましくは0.35以上0.70以下、最も好ましくは0.40以上0.60以下である。

20 $R = I_{\text{a.s.} \sim \text{m}} / I_{\text{a.s.}}$ (1)
ただし、 $I_{\text{a.s.}}$ はラマンスペクトルにおいて、1580～1620cm⁻¹の範囲に存在するピーク P_{a} の強度、 $I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ は1350～1370cm⁻¹の範囲に存在するピーク P_{m} の強度である。

【0018】ラマンスペクトルには、表層を形成する炭素質物(S)の微細構造が寄与する。すなわち、 P_{a} は芳香環網面の広がりが積層して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、 P_{m} は乱れた非晶構造に対応したピークである。両者のピーク強度

30 $I_{\text{a.s.}} / I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$ の比R($= I_{\text{a.s.}} / I_{\text{a.s.} \sim \text{m}}$)は、炭素質物、すなわち炭素質粒子、炭素質纖維などの表層における非晶構造部分の割合が大きいほど大きな値を示す。

【0019】また、 P_{a} の位置は結晶部分の完全性の度合によって変化する。本発明に用いる炭素物質の P_{a} の位置は、前述のように1580～1620cm⁻¹であるが、好ましくは1580～1610cm⁻¹、より好ましくは1590～1600cm⁻¹の範囲である。

【0020】ピークの半値半幅は、炭素質物の高次構造が均一であるほど狭い。本発明に用れる炭素質物の P_{a} の半値半幅は、好ましくは8cm⁻¹以上55cm⁻¹以下、より好ましくは10cm⁻¹以上50cm⁻¹以下、さらに好ましくは11～40cm⁻¹、とくに好ましくは12～30cm⁻¹である。 P_{m} は通常、1360cm⁻¹にピークを有する。 P_{m} の半値半幅は、好ましくは20cm⁻¹以上、より好ましくは20～120cm⁻¹、さらに好ましくは25～110cm⁻¹、とくに好ましくは30～100cm⁻¹、最も好ましくは30～90cm⁻¹である。

【0021】また、本発明の電極材料は、式(2)で示されるG値が0.11以上、好ましくは0.20以上1.50以下、より好ましくは0.25以上1.30以

(4)

特開平5-335016

5

6

下、さらに好ましくは0.30以上1.10以下、とくに好ましくは0.35以上0.80以下、最も好ましくは0.40以上0.60以下である。

*【0022】

【数1】

$$G = \frac{I(1340 \sim 1380 \text{cm}^{-1} \text{の範囲の積分強度})}{I(1580 \sim 1620 \text{cm}^{-1} \text{の範囲の積分強度})}$$

(2)

【0023】本発明の電極材料の真密度は2.05 g/cc以上で、好ましくは2.08 g/cc以上、より好ましくは2.10 g/cc以上2.20 g/cc以下、さらに好ましくは2.12 g/cc以上2.20 g/cc以下、とくに好ましくは2.13 g/cc以上2.19 g/cc以下、最も好ましくは2.14 g/cc以上2.18 g/cc以下である。この炭素質物の真密度は、表面と核を包含する多相構造に含まれる炭素質物全体の平均の真密度として与えられる。

【0024】また、本発明の電極材料は、比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ と真密度 (ρ/cm^3) とが、 $S \leq 41 - 15\rho$ を満たす。好ましくは $S \leq 40 - 15\rho$ 、より好ましくは $S \leq 39 - 15\rho$ 、さらに好ましくは $S \leq 38 - 15\rho$ 、特に好ましくは $S \leq 36 - 15\rho$ 、最も好ましくは $S \leq 38 - 15\rho$ を満たす。

【0025】また、本発明の電極材料は、体積平均粒径が好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $6 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下、とくに好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上 $35 \mu\text{m}$ 以下である。

【0026】さらに、本発明に用いられる炭素質物は、ESCA 等の分析において、表面の酸素/炭素原子比が好ましくは0.25以下、より好ましくは0.20以下、さらに好ましくは0.15以下、とくに好ましくは0.10以下、最も好ましくは0.07以下である。

【0027】また、示差熱分析においても、上述の多相構造に応じて、少なくとも2個の発熱ピークが重なった、幅広い温度領域での発熱挙動を示す。好ましくは、100°C以上、より好ましくは150°C以上、さらに好ましくは200°C以上、とくに好ましくは250°C以上※

$$V_{11g} = (P_{11g} \cdot V_{11g} \cdot V_{11g}) / RT \quad (A)$$

ここで、 P_{11g} と T はそれぞれ大気圧力 (kgf/cm^2) と絶対温度 (K) であり、 R は気体常数である。 V_{11g} は吸着したガスの分子容積 (空素では $34.7 \text{cm}^3/\text{mol}$) である。

【0032】本発明に用いる炭素質物は、上述のようにして求めた全細孔容積が好ましくは $1.5 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上、より好ましくは $1.6 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 以下、さらに好ましくは $1.7 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上 $9 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以下、とくに好ましくは $1.8 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上 $9 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以下、最も好ましくは $1.9 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上 $7 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以下である。特に、細孔半径が 10 \AA ~ 300 \AA の範囲において、上記

※ 500°C以下、最も好ましくは280°C以上400°C以下の温度領域で発熱挙動を示す。

10 【0028】発熱ピークの終了端温度が好ましくは800°C以上、より好ましくは810°C以上、さらに好ましくは820°C以上980°C以下、とくに好ましくは830°C以上970°C以下、最も好ましくは840°C以上950°C以下である。発熱ピークの開始端温度が、好ましくは700°C以下、より好ましくは680°C以下、さらに好ましくは550°C以上680°C以下、とくに好ましくは570°C以上670°C以下、最も好ましくは580°C以上650°C以下である。

20 【0029】また、発熱ピーク温度が好ましくは650°C以上840°C以下、より好ましくは660°C以上835°C以下、さらに好ましくは670°C以上830°C以下、特に好ましくは680°C以上820°C以下、最も好ましくは690°C以上810°C以下である。

【0030】さらに、この炭素質物は、内部に細孔を有することが好ましい。全細孔容積及び後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、いくつかの平衡圧力下で試料への吸着ガス量 (ないしは脱離ガス量) を測定しながら、試料に吸着しているガス量を測定することにより求められる。全細孔容積は、細孔が液体空素により充填されていると仮定して、相対圧力

$P/P_0 = 0.995$ で吸着したガスの全量から求められる。

P : 吸着ガスの蒸気圧 (mmHg)

P_0 : 冷却温度での吸着ガスの飽和蒸気圧 (mmHg)

【0031】吸着した空素ガス量 (V_{11g}) より、下記 (A) 式を用いて細孔中に充填されている液体空素量 (V_{11g}) に換算することで、全細孔容積を求める。

$$V_{11g} = (P_{11g} \cdot V_{11g} \cdot V_{11g}) / RT \quad (A)$$

全細孔容積を有することが好ましい。

40 【0033】平均細孔半径 (γ_{11g}) は、上述の (A) 式より求めた V_{11g} と、BET法で得られた比表面積 S から、下記 (B) 式を用いて計算することで求める。なお、ここで細孔は円筒状であると仮定する。

$$\gamma_{11g} = 2V_{11g} / S \quad (B)$$

このようにして、空素ガスの吸着から求めた炭素質物の平均細孔半径 (γ_{11g}) は、8~100 Å であることが好ましい。より好ましくは10~80 Å、さらに好ましくは12~60 Å、とくに好ましくは14~40 Å である。

50 【0034】さらに、本発明に用いられる炭素質物は、

(5)

特開平5-335016

8

7
水銀ボロシメーターによる細孔容積が、好ましくは0.02ml/g以上5ml/g以下、より好ましくは0.03ml/g以上4ml/g以下、さらに好ましくは0.04ml/g以上3ml/g以下、とくに好ましくは0.05ml/g以上2ml/g以下、最も好ましくは0.06ml/g以上1.8ml/g以下である。

【0035】(電極材料の合成)前述したとおり、本発明による電極材料は、核となる炭素質物(N)と、表層を構成する炭素質物(S)とから構成される。

【0036】炭素質物(N)は、粒子状ないし纖維状であり、好ましくは粒子状である。粒子状の場合、その体積平均粒径が好ましくは2μm以上30μm以下、より好ましくは5μm以上24μm以下、さらに好ましくは6μm以上22μm以下、とくに好ましくは8μm以上20μm未満、最も好ましくは10μm以上18μm以下である。

【0037】一方、纖維状の場合は、平均直径が20μm以下、好ましくは18μm以下、より好ましくは15μm以下、さらに好ましくは14μm以下、とくに好ましくは0.1μm以上12μm以下、最も好ましくは0.2μm以上10μm以下である。炭素質物(N)の比表面積U(N)は、好ましくは70m²/g以下、より好ましくは50m²/g以下、さらに好ましくは0.1m²/g以上30m²/g以下、とくに好ましくは1.0m²/g以上20m²/g以下、最も好ましくは1.2m²/g以上15m²/g以下である。

【0038】炭素質物(N)は、(A)有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、300~3000°C、好ましくは500~3000°Cの温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行う方法、(B)カーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進める方法、(C)人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウィスカーやそのまま用いる方法により得ることができる。

【0039】方法(A)における有機化合物としては、ナフタレン、フェナ NSレン、アントラセン、トリフェニレン、ビレン、クリセン、ナフタセン、ビセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチ：インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼン、トルエン、キシレンの

10

ような芳香族単環炭化水素、またそれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば1,2,4,5-テトラカルボン酸、その二無水物又はそのジイミドなどの誘導体を挙げることができ

20

る。

【0040】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油ピッチ、コールピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。

20

【0041】さらに、プロパン、プロピレンのような脂肪族の飽和又は不飽和の炭化水素や、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂、ポリ(ε-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル樹脂、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレンなどの共役系樹脂のような有機高分子をも用いることができる。

30

【0042】この様にして合成した炭素質物(N)に表層の炭素質物(S)を形成するには、たとえば(1)核となる炭素質物(N)の表面上に、有機化合物を被覆した後炭素化し、表層の炭素質物(S)を形成する方法、(2)炭素質物(N)の表面上に有機化合物を炭素化して炭素質物(S)を形成しそのまま炭素質物(N)の比表面積U(N)の1/2以下の比表面積(U)を有する炭素質物の粒子とする方法、(3)炭素質物(N)の表面上に有機化合物を炭素化して炭素質物(S)を形成した後、粉碎工程を行う方法のいずれかを用いることができる。この際、いずれの方法においても、多層構造炭素質物の比表面積Uを、核の炭素質物(N)の比表面積U(N)の1/2以下とする。すなわち、U(N)≥2U、好ましくは、U(N)≥3Uである。

30

【0043】また、方法(1)はさらに以下の3通りに細分化することができる。

40

(1-1) 比較的低分子の有機化合物を有機溶媒に溶かし、これと炭素質物(N)を混合する。加熱により、有機溶媒を蒸発させ、炭素質物(N)の表面上に有機化合物を被覆した後に加熱炭素化する。その後、加熱、分解して表層の炭素質物を形成する。有機化合物としてはベンゼン、トルエンなどの芳香族単環炭化水素、ナフタレン、フェナ NSレン、アントラセン、トリフェニレン、ビレン、クリセン、ナフタセン、ビセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような縮合多環式炭化水素のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、インドール、イソインドール、キノリンのような3員環以上の複素多環化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体を用い

50

ことができる。

【0044】(1-2) 炭素質物(N)の表面を有機高分子化合物で被覆し、その後固相で熱分解して炭素質物を形成させる。有機高分子としては、セルロース：フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；などを用いることができる。

(1-3) 炭素質物(N)の表面を縮合多環式炭化水素、複素多環化合物等で被覆する。その後加熱し、液相で表層の炭素質物(S)を形成させる。縮合多環式炭化水素としては、前述のピッチを用いることが好ましい。特にこの方法では、メソフェーズと呼ばれる液晶状態を経由して炭素化を進め、炭素質物(S)を形成することが好ましい。

【0045】表層を形成するための、熱分解温度は、通常は核となる炭素質物を合成する温度より低く、300～2,000°Cが好ましい。なお、核となる炭素質物(N)の表面に、有機化合物を被覆する時、核の炭素質物(N)の比表面積U(N)の1/2以下の比表面積となる迄、被覆した後、炭素化するのが好ましい。より好ましくは1/3以下、さらに好ましくは1/4以下、とくに好ましくは1/5以下、最も好ましくは1/6以下である。

【0046】また、核となる炭素質物(N)の合成で、内核を合成し、その上に外核を合成して多段階で多相の核となる炭素質物を合成することができる。同じように、表層となる炭素質物の合成で、内表層を合成し、その上に外表層を合成して多段階で多相の表層となる炭素質物を合成することができる。

【0047】こうして得られた多相構造の炭素質物において、核の部分と表層の部分との割合は、核が好ましくは35重量%以上90重量%以下、より好ましくは40重量%以上85重量%以下、さらに好ましくは45重量%以上80重量%以下、とくに好ましくは50重量%以上75重量%以下、最も好ましくは55重量%以上70重量%以下である。

【0048】また、表層が、好ましくは10重量%以上65重量%以下、より好ましくは15重量%以上60重量%以下、さらに好ましくは20重量%以上55重量%以下、とくに好ましくは25重量%以上50重量%以下、最も好ましくは30重量%以上45重量%以下である。

【0049】また核を包む表層の厚みは、好ましくは100Å～5μm、より好ましくは200Å～4μm、さらに好ましくは300Å～3μm、とくに好ましくは500Å～2μm、最も好ましくは700Å～1.5μmである。

【0050】(二次電池の構成) 次に、本発明の電極材料を用いた二次電池の実施例を説明する。二次電池は、

(6)

特開平5-335016

10

再充電可能な正極と、再充電可能な負極を有し、両者の間に電解液を保持するセパレーターが介在している。

【0051】(負極電極の形成) 負極電極は、本発明の電極材料のみで形成することも、また、電極材料と、アルカリ金属と合金可能な金属あるいはアルカリ金属の合金との混合物で形成することもできる。

【0052】アルカリ金属と合金可能な金属、好ましくはリチウム金属と合金可能な金属としては、例えばアルミニウム(A1)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、アンチモン(Sb)等が挙げられ、好ましくはA1、Pb、In、BiおよびCdであり、さらに好ましくはA1、Pb、Inであり、とくに好ましくはA1、Pbであり最も好ましくはA1である。

【0053】アルカリ金属の合金、好ましくはリチウム金属の合金としては、合金の組成(モル組成)をLi₁M_x(xは金属Mに対するモル比)と表わすとすると、Mとしては上述の金属が用いられる。また、xは0 < x ≤ 9を満たすことが好ましく、より好ましくは0.1 ≤ x ≤ 5であり、さらに好ましくは0.5 ≤ x ≤ 3であり、とくに好ましくは0.7 ≤ x ≤ 2である。

【0054】また、活物質の合金(Li₁M)として、一種又は二種以上の合金を用いることができる。活物質と合金可能な金属としては、上記の金属Mの一種または二種以上を用いることができる。アルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金は、本発明の炭素質物との混合物中、好ましくは3重量%以上60重量%以下、より好ましくは5重量%以上50重量%以下、さらに好ましくは7重量%以上45重量%以下、とくに好ましくは10重量%以上40重量%以下、最も好ましくは12重量%以上35重量%以下である。また、この混合物の混合形態は、炭素質物中に、アルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金と、炭素質物(N)とが含まれている形態が最も好ましい。

【0055】本発明に用いる炭素質物は、通常、高分子結着剤と混合して電極材料とし、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースポリフッ化ビニリデンなどの樹脂状高分子。

② スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。

③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

50

(7)

特開平5-335016

11

④ シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン(炭素数2又は4~12)共重合体などの軟質樹脂状高分子。

⑤ アルカリ金属イオン、とくにLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

【0056】上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエビクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、とくにポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。

【0057】このようなイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン伝導率は、好ましくは $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、とくに好ましくは $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である。本発明に用いる炭素質物と上述の高分子結合剤との混合形態としては、各種の形態をとることができ。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、纖維状の結合剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結合剤の層が炭素質物の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。

【0058】纖維状の結合剤を用いる場合、該結合剤の纖維の直径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のフィブリル(極細纖維)であり、フィブリッド状(触手状の超極細フィブリルを有する粉状体)であることがとくに好ましい。炭素質物と結合剤との混合割合は、炭素質物100重量部に対して、結合剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。

【0059】本発明に用いる炭素質物は、前述の結合剤との混合物；あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成しうる金属又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布してもよい。電極成形体の形状は、シート状、ペレット状など、任意に設定できる。

【0060】このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属、好ましくはリチウム金属を、電池の組立に先立って、又は組立の際に担持させることができる。担持体に活物質を担持させる方法としては、

12

化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。たとえば、所定温度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電解浴浸する方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。

【0061】あるいは、リチウム金属と電極成形体を電気的に接触させる方法も用いられる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子組成物を介して接触させることができ。このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、とくに好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。このような炭素質材料を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。

【0062】(正極電極の形成)正極体の材料は、とくに限定されないが、たとえば、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくは Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 $\text{V}_{0.9}\text{O}_{1.5}$ 、 VO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 Ti_2S_3 、 V_{2}S_3 、 MoS_2 、 MoS_3 、 VS_3 、 $\text{Cr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ などである。また、 LiCoO_2 、 WO_3 などの酸化物； CuS 、 $\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_3$ などの硫化物； NiPS_3 、 FePS_3 などのリン、イオウ化合物； VS_2 、 NbSe_3 などのセレン化合物などを用いることができる。

【0063】また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーや、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、とくに好ましくは $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、炭素質物を正極に用いることができる。さらに、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、炭素質物を正極に用いることができる。

【0064】(電解液の調製)電解液を保持するセパレーターは、一般に保液性に優れた材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの不織布を使

30

40

50

(8)

特開平5-335016

13

14

用することができる。

【0065】電解液としては、エチレンカーボネートを5v o 1%以上60v o 1%未満、鎖状エーテルないし環状エーテルないし鎖状エステル化合物を3v o 1%以上85v o 1%以下含有し、プロピレンカーボネートを30v o 1%以上含有しない混合溶媒に、アルカリ金属塩ないし4級アンモニウム塩を溶解させてなる電解液を用いる。

【0066】電解質としては、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSO₂CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂などのアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を用いることができる。アルカリ金属塩が好ましい。濃度は、0.2モル/1以下が好ましく、0.3モル/1以上1.9モル/1以下がより好ましい。

【0067】電解質を溶解させる溶媒は、少なくとも2種の溶媒からなる混合溶媒を用い、そのうちの1つは、エチレンカーボネートであり、混合溶媒中のエチレンカーボネートは、5v o 1%以上60v o 1%未満、好ましくは7v o 1%以上50v o 1%未満、より好ましくは10v o 1%以上45v o 1%以下、さらに好ましくは12v o 1%以上40v o 1%以下、特に好ましくは15v o 1%以上40v o 1%以下である。

【0068】また、混合溶媒中にエーテル化合物、鎖状エーテルないし環状エーテルないし鎖状エステル化合物を含有することができ、混合溶媒中のこれら化合物は、3v o 1%以上85v o 1%以下、好ましくは10v o 1%以上85v o 1%以下、より好ましくは15v o 1%以上80v o 1%以下、さらに好ましくは18v o 1%以上70v o 1%以下、とくに好ましくは20v o 1%以上60v o 1%以下、最も好ましくは30v o 1%以上50v o 1%以下である。

【0069】鎖状エーテル化合物の例としては、1,2-ジメトキシエタン、環状エーテル化合物の例としてはクラウンエーテル(12-crown-4等)、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等をあげることができる。鎖状エステル化合物としては、ジエチルカーボネートなどをあげることができる。

【0070】また、混合溶媒中に30v o 1%未満のプロピレンカーボネートを含有することができる。混合溶媒中のプロピレンカーボネートは25v o 1%未満が好ましく、20v o 1%未満がより好ましく、10v o 1%未満がさらに好ましく、5v o 1%未満が特に好ましく、含有しないことが最も好ましい。さらに、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート以外の環状エステル化合物、たとえばγ-ブチロラクトン等を含有する

ことができる。この場合、混合溶媒中の割合は、70v o 1%以下が好ましく、50v o 1%以下がより好ましく、30v o 1%以下がさらに好ましい。

【0071】このようにして構成された二次電池、たとえば、正極に金属カルコゲン化合物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた二次電池では、負極電極において、充電時に活物質イオン(とくにリチウムイオンが好ましい)がドープされ、放電時に活物質イオンが放出されることによって充放電の電極反応が進行する。正極においては充電時に正極体より活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンがドープされて、充放電の電極反応が進行する。

【0072】また、正極に上述の導電性高分子ないしは比表面積の大きな炭素質物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた二次電池では、負極電極においては充電時に、電解液中のカチオンがドープされ、放電時には負極体中のカチオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。一方、正極においては、充電時に、電解液中のアニオンがドープされ、放電時には、正極体中のアニオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。

【0073】本発明の炭素質物を負極に用いた二次二次電池は、二次電池容量と長期の充放電サイクル特性のバランスと安全性にすぐれた特性を発揮する。なお、本発明において、X線広角回折、密度等の各測定は、下記方法により実施した。

【0074】X線広角回折

(1) (002)面の面間隔(d_{002})及び(110)面の面間隔(d_{110})炭素質物が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはめのう乳鉢で粉末化し、炭素質物に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合して試料セルにつめる。グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるコレント、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正是行なわず次の簡便法を用いる。即ち(002)及び(110)回析に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面、及び(110)面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回析曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回析角の2倍とし、CuK α 線の波長 λ とから式(3)のプラグ式によって d_{002} 及び d_{110} を求める。

【0075】

【数2】

15

(9)

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ (Å)} ; \quad d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ (Å)} \quad (3)$$

 $\lambda : 1.5418 \text{ Å}$ $\theta, \theta' : d_{002}, d_{110}$ に相当する回折角

【0076】 (2) c 軸及び a 軸方向の結晶子の大きさ:

 L_c, L_a 前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半価幅 β を用いて c 軸及び a 軸方向の結晶子の大きさを次式より求める。

【0077】

【数3】

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \text{ (Å)} \quad (4)$$

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \text{ (Å)} \quad (5)$$

形状因子 K には 0.90 を用いた。 λ, θ 及び θ' については前項と同じ意味である。

【0078】 真密度

湯浅アイオニクス社製マルチピクノメーターを用いヘリウムガスでのガス置換法を用いて測定した。

【0079】 (実施例1)

(1) 負極電極の形成

X線広角回折において、真密度が 2.25 g/cc、 d_{002} が 3.36 Å、平均粒径 1.7 μm、比表面積が 8.7 m²/g の炭素質物を、ピッチ（総合多環炭化水素化合物の混合物）をトルエン溶媒に溶解させた溶液中で攪拌させながら加熱して、ピッチをこの炭素質物の粒子の表面上に被覆した。

【0080】 次に、窒素流下、20 °C/min の昇温速度で 1400 °C 迄昇温し、1400 °C で 30 分保持して炭素化し、多相構造の炭素質物粒子を形成した後、軽く粉碎して平均粒径 2.4 μm の粒子とした。測定の結果、核となる炭素質物 100 重量部に対し、表面の炭素質物の割合は 40 重量部であった。また、アルゴンイオンレーザー光 (5145 Å) を用いたラマンスペクトル分析において、前記 R が 0.47 であった。

【0081】 真密度は 2.17 g/cc、BET 比表面積は 1.9 m²/g であった。X線広角回折において d_{002} が 3.36 Å と 3.48 Å の 2 つのピークを有し、両者のピーク強度比 ($I_{3.36} \text{ Å} / I_{3.48} \text{ Å}$) は 0.015 であった。また、定容法を用いて測定した細孔径 1.0 Å 以上 3.00 Å 以下の範囲における全細孔容積は 2.0 × 10⁻³ m³/g であった。

【0082】 この炭素質物 94 重量部にポリエチレン 6

特開平 5-335016

16

重量部を混合して、直径 1.6 mm のペレット状に圧縮成形した。これを真空中で 130 °C に加熱、乾燥して負極電極を成形した。

【0083】 (2) 正極電極の形成

V₂O₅ - P₂O₅ 500 mg、ポリテトラフルオロエチレン 2.5 mg、カーボンブラック 2.5 mg を混練しシート化した後、直径 1.6 mm のペレット電極を形成した。

【0084】 (3) 二次電池セルの形成と二次電池性能評価

二次電池セルの組み立てに先立ち、1.0 モル/リットルの LiClO₄ を含むエチレンカーボネート (40 v/o 1%) / ジエチルカーボネート (60 v/o 1%) 溶液において、リチウム金属を対極として正極電極を 1.2 mA で 1.5 時間予備充電した。同様にして負極電極も 1.2 mA で 7 時間予備充電した。【0085】 そして、LiClO₄ をエチレンカーボネート (40 v/o 1%) とジエチルカーボネート (60 v/o 1%) の混合溶媒に 1 モル/リットル量溶解させた電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターを両極間に介在させ、二次電池セルを形成した。この二次電池セルを 10 °C の恒温槽中に置き、両極間を 1.5 mA の定電流で 3.3 V 迄充電し 1.8 V 迄放電する操作を繰り返した。2 サイクル目と 20 サイクル目の特性を表 1 に示した。

【0086】 (比較例1)

(1) 負極電極の形成

X線広角回折において、真密度が 2.25 g/cc、 d_{002} が 3.35 Å、 L_c が 1000 Å 以上、ラマンスペクトル分離において R 値がほぼ 0 であり、平均粒径が 1.7 μm の単相構造を有する黒鉛粒子を 94 重量%、ポリエチレン 6 重量% と混合し、実施例 1 と同様に負極電極を形成した。

(2) 正極電極の形成

実施例 1 と同様にして正極電極を形成した。

(3) 二次電池セルの構成と評価

40 実施例 1 と同様にして二次電池セルを構成し、その二次電池特性を評価し、表 1 にまとめた。

【0087】 (比較例2) 1 モル/1 の LiClO₄ をエチレンカーボネート (30 v/o 1%) とプロピレンカーボネート (70 v/o 1%) に溶解した電解液を用い、他の構成は実施例 1 と同一の二次電池セルを構成した。二次電池特性を評価し、表 1 にまとめた。

【0088】

【表 1】

(10)

17

特開平5-335016

18

表 1

	2サイクル			20サイクル		
	充電量 (mAh)	放電量 (Ah)	電荷効率 (%)	充電量 (mAh)	放電量 (Ah)	電荷効率 (%)
実施例 1	11.0	10.9	99.0	10.9	10.8	99.0
比較例 1	2.1	1.8	86.0	2.0	1.7	85.0
比較例 2	7.3	7.1	97.0	7.2	7.0	97.0